

Desarrollo de una formulación híbrida fotocurable del tipo Tiol-Ene/Cationico

Ricardo Acosta Ortiz^{*1}, Liliana V. Cabello Valdéz²; María Lydia Berlanga Duarte¹, Aída E. García Valdéz¹, Mark D. Soucek³

¹ Centro de Investigación en Química Aplicada, Bolvd Enrique Reyna #140, Saltillo, Coahuila, México, 25100, Tel (52 844 4389830); Fax (52 844 4389839) e-mail: racosta@ciqua.mx

² Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC, Bolvd Venustiano Carranza e Ing José Cárdenas, 25000, Saltillo, Coahuila, México

³ Department of Polymer Engineering, University of Akron, Akron Ohio, 44325, USA

Abstract

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de una investigación tendiente a desarrollar nuevos tipos de formulaciones híbridas fotocurables de tipo Tiol-Ene/cationicas. Se realizaron diferentes formulaciones en las cuales se emplearon diferentes tipos de compuestos multifuncionales tanto de tipo insaturado, como tioles y monómeros epóxicos. La reactividad de las diferentes formulaciones se analizó tanto por espectroscopía de FT-IR en tiempo real. Se encontró que este tipo de sistemas híbridos fotocurables son altamente reactivos ya que polimerizan aun a bajas intensidades de luz UV como 5 mW cm^{-2} y a concentraciones de fotoiniciador tan bajas como 0.05% molar. Se obtuvieron polímeros parcialmente entrecruzados (60-85% gel), encontrándose mayoritariamente el monómero epóxico en la fracción soluble. El porcentaje de gel alcanzó el 94% al incrementar el fotoiniciador cationico al 0.5%.

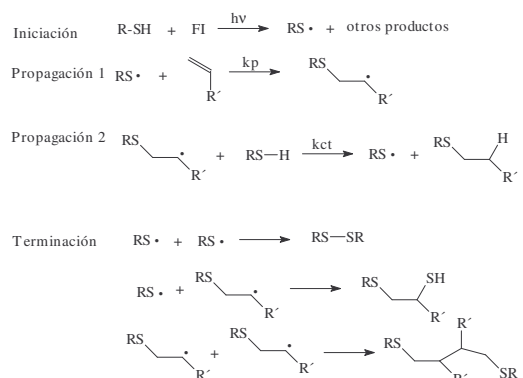
Introducción

Las fotopolimerizaciones son reacciones químicas de polimerización en las cuales los centros activos, ya sea radicales libres o iones, se producen por una reacción fotoquímica. Tradicionalmente las fotopolimerizaciones más comunes se dividen en dos grupos: a) las fotopolimerizaciones radicáticas que usan monómeros vinílicos o acrílicos, y b) las fotopolimerizaciones catiónicas en las cuales se usan monómeros epóxicos, éteres vinílicos y algunos heterociclos como derivados de tetrahidrofurano y oxetanos. Tanto las fotopolimerizaciones cationicas como las de radicales libres presentan ventajas y limitaciones. Por ejemplo, las polimerizaciones cationicas se pueden considerar vivientes y no se ven inhibidas por el oxígeno como las de tipo radical. Además los monómeros utilizados en estas polimerizaciones no son tan tóxicos, volátiles o irritantes como los monómeros polimerizables por radicales libres. Por otro lado, las polimerizaciones por radicales libres no se ven inhibidas por agua o humedad y son mucho mas rápidas que las polimerizaciones cationicas fotoiniciadas. Los monómeros acrílicos pueden ser fácilmente modificables en el grupo éster, obteniendo de esta manera materiales con una amplia variedad de propiedades. Se han desarrollado composiciones “híbridas” fotocurables que combinan tanto componentes cationicos así como de radicales libres, ya sea como mezclas de monómeros, por ejemplo, un acrilato mezclado con un epoxido, o un monómero que contenga en su estructura ambas funcionalidades como el acrilato y vinil éter. La mezcla de ambos sistemas generalmente resulta en materiales con mejores propiedades que la de los componentes por separado. Por ejemplo, se ha determinado que las formulaciones epoxicas no se ven afectadas por la inhibición por oxígeno y se reduce el nivel de encogimiento que caracteriza a los sistemas acrílicos. Además las excelentes propiedades físicas y mecánicas de los polímeros epoxicos, refuerzan las obtenidas de los sistemas acrílicos.

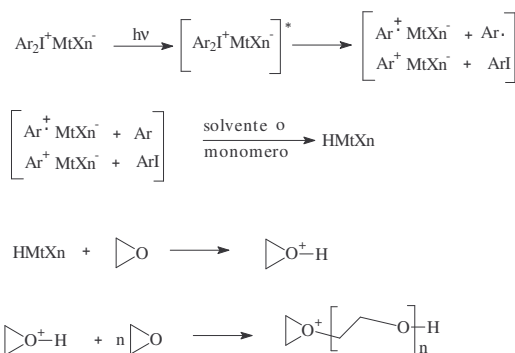
Fotopolimerización de sistemas tiol-ene

Una variante de las fotopolimerizaciones de tipo radical lo representan las fotopolimerizaciones de tipo tiol-ene. En estos sistemas se hace reaccionar un compuesto con el grupo tiol R-SH y un compuesto olefínico en relación estequiométrica, en presencia o ausencia de un fotoiniciador y se irradia con luz UV, obteniéndose materiales con excelentes propiedades físicas y mecánicas.

La fotopolimerización de sistemas tiol-ene ha encontrado una amplia gama de aplicaciones entre las cuales podemos mencionar las siguientes: recubrimientos para pisos, circuitos electrónicos, adhesivos, recubrimientos para cables, recubrimientos para fibras ópticas y en la fabricación de platos de impresión, solo para mencionar algunos ejemplos ¹. Este tipo de sistemas empezó a tener aplicaciones industriales a partir de los años setentas. Investigaciones posteriores han demostrado que estos sistemas presentan ventajas sobre los sistemas acrílicos que son mas ampliamente usados en aplicaciones industriales, sobre todo en el nivel de conversión cuando se usan monómeros multifuncionales ². Además, también se obtiene una densidad de entrecruzado altamente uniforme. El mecanismo por el cual se realizan este tipo de polimerizaciones es el siguiente, al irradiar con luz UV, el fotoiniciador se escinde para formar radicales libres, y estos radicales pueden reaccionar con el átomo de hidrógeno del tiol, el cual es muy labil y puede ser fácilmente extraído. Esto resulta en la formación de un radical tiil. Este radical puede reaccionar con un alqueno por medio de una reacción de adición generando un nuevo radical. Este radical secundario puede extraer nuevamente el átomo de hidrogeno del tiol para regenerar el radical tiil. Esto resulta en una reacción en cadena en el cual en cada ciclo se forman nuevos radicales tiil hasta que se consume todo el alqueno. La terminación en esta polimerización se da por la colisión de radicales libres . (ver esquema 1)



Esquema 1 Mecanismo de fotopolimerización de sistemas tiol-ene



Esquema 2 Mecanismo de fotopolimerización cationica

Fotopolimerizaciones cationicas

En cuanto a las fotopolimerizaciones cationicas, se puede mencionar que este tipo de polimerizaciones se inicia mediante la generación in situ o mediante la adición de un acido de Lewis o un acido fuerte de Brønsted a monómeros polimerizables cationicamente como los epoxidos, vinil éteres y compuestos heterocíclicos. Las sales de diariliodonio pueden iniciar la polimerización cationica de monómeros epóxicos en virtud de su habilidad de

generar super ácidos de tipo Brønsted al ser fotolizadas. Al realizarse estudios de la fotólisis de las sales de diariliodonio se postuló el siguiente mecanismo mostrado en el esquema 2. Los monómeros epoxicos, especialmente los cicloalifáticos son los compuestos más usados en las fotopolimerizaciones cationicas. Esto se debe principalmente a que los polímeros derivados de estos monómeros poseen alta transparencia, excelente resistencia al ambiente, excelente adhesión, bajo nivel de encogimiento y buena resistencia a las sustancias químicas. Estos materiales encuentran aplicación principalmente como recubrimientos de alto desempeño, en tintas de impresión fotocurables, y adhesivos para metales, plásticos, madera y papel.

Experimental

Materiales y reactivos

1,6-hexanoldiacrilato (HDDA), trietil cianurato (CN), pentaeritritol triacrilato (TAC), trietilenglicoldivinil éter (TRIET); pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato) (PETKMP), trimetilol propano tris (3-mercaptopropionato) TMPTMP, óxido de ciclohexeno (CHO), 3,4-epoxyciclohexil metil 3,4-epoxyciclohexano carboxilato (3,4 EP), 4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido (4VCHDO). Las sales de onio utilizadas como fotoiniciadores cationicos, fueron el (4-n-deciloifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato (DPPI) y el (4-n-deciloifenil) difenil sulfonio hexafluoroantimonato (DPDPS). El fotoiniciador radical 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) se compró en Aldrich. Se prepararon diferentes formulaciones en viales, combinando los compuestos de tipo tiol-ene con los compuestos epoxicos en relaciones estequiométricas de acuerdo al número de grupos reactivos.

Equipo utilizado

Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet Magna 550 con capacidad para realizar barridos sucesivos con el software. Lámpara de luz UV provisto de fibra óptica Marca UVEX. La colección de espectros en el IR se inicia al mismo tiempo que se enciende la lámpara UV.

Resultados y Discusión

En las gráficas 1 y 2 obtenidas por la técnica de FT-IR en tiempo real ³, se pueden observar las curvas cinéticas de tres sistemas tiol-ene, HDDA, TAC y CN cada uno con PETKMP utilizando una concentración de DMPA de 0.05% a una intensidad de 15 mW cm⁻². En la gráfica 1 se siguió la disminución del pico del doble enlace para cada uno de los compuestos “Ene” ya sea a 1620 cm⁻¹ para los compuestos acrílicos HDDA y TAC como a 917 cm⁻¹ para el cianurato de alilo (CN). Se puede observar que estos sistemas tiol-ene son sistemas altamente reactivos y que aun a bajas intensidades de luz UV y concentración también muy bajas de fotoiniciador se tienen altas velocidades de polimerización y conversión del doble enlace.

En la gráfica 2 se siguió la disminución del pico correspondiente al grupo SH del tiol a 2557 cm⁻¹. Se puede observar que en general se obtuvieron bajas conversiones del grupo tiol, alrededor del 25 %. Al conjuntar estos resultados con los de la gráfica 1 se puede deducir que el compuesto Ene esta homopolimerizando preferentemente y solo una baja proporción de este reacciona con el compuesto de tipo Tiol. Estos resultados son

característicos de este tipo de sistemas. En referencias de trabajos similares al nuestro reportan igualmente bajas conversiones del grupo tiol ^{4,5}.

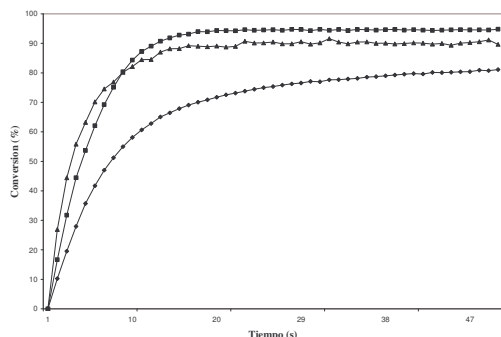


Figura 1 Comparación de la reactividad del grupo insaturado en el sistema tiol-ene con PETKMP con DMPA como fotoiniciador al 0.05% M. Relación de reactantes a 15 mW de intensidad de luz UV; TAC (◆); HDDA (■); CN (▲).

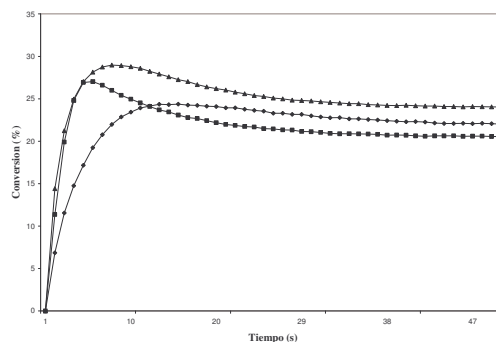


Figura 2 Comparación de la reactividad del grupo tiol en el sistema tiol-ene de PETKMP con diferentes grupos insaturados.. Se usó DMPA como fotoiniciador al 0.05 % M a 15 mW cm⁻² de intensidad de luz UV; TAC (◆); HDDA (■); CN (▲)

En las graficas 3 y 4 se reportan las curvas cinéticas obtenidas para sistemas híbridos tiol-ene/cationico. En la grafica 3 se observa el comportamiento de diferentes compuestos Ene en el sistema híbrido. Se puede observar que el CN es el monómero más reactivo, seguido del HDDA,

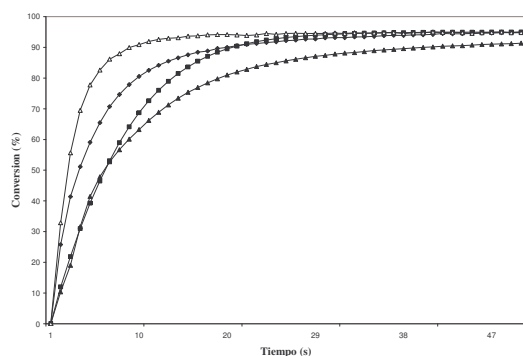


Figura 3 Comparación de la reactividad de los compuestos insaturados del sistema híbrido tiol-ene/cationico al reaccionar con TMPTMP y CHO a 5 mW cm⁻² con 0.05% de DMPA y DPPI. TAC (▲); HDDA (◆); TRIET (■); CN (△).

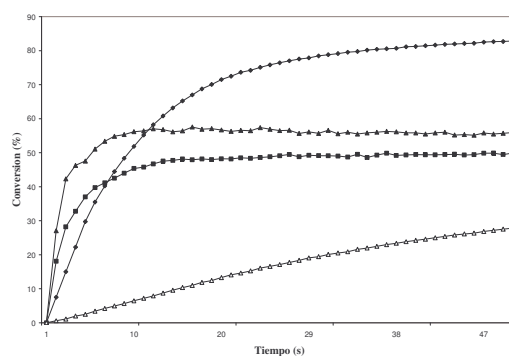


Figura 4. Comparación de la reactividad del epoxido en el sistema híbrido tiol-ene/cationico con TMPTMP y TAC con 0.05 % FIC y FIR a 20 mW cm⁻². CHO (◆); 3, 4 EP (■) , 4 VCHDO (▲); BED (△).

mientras que el TRIET y el TAC presentaron velocidades de polimerización semejantes aunque con mayor conversión el primero. Aquí se puede remarcar que estos sistemas son altamente reactivos y que no hay una disminución en la velocidad de polimerización por efecto del monómero cationico. Las curvas cinéticas de la grafica 4 nos muestran el comportamiento de diferentes monómeros epoxicos al ser polimerizados en el sistema híbrido tiol-ene/cationico. Se puede observar que el CHO mostró la mas alta conversión mientras que el 3,4 EP y el 4VCHDO alcanzaron conversiones de 49 y 55% respectivamente al final de 60 segundos de exposición a la luz UV utilizando una concentración de 0.05% de DPPI. El monómero BED derivado del bisfenol E con grupos glicidilos terminales no es tan reactivo en el sistema ya que el grupo glicidilo no esta sometido a la misma

tensión anular que el grupo epoxicicloalifático y por lo tanto sufre la reacción de polimerización por apertura de anillo más lentamente.

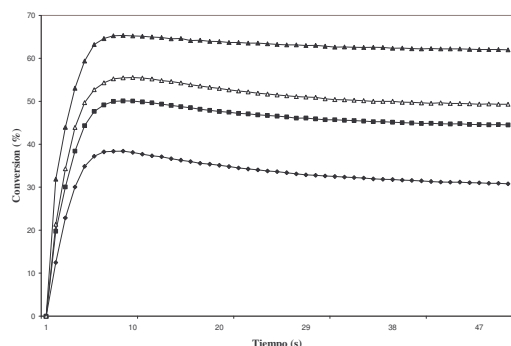


Figura 5 Efecto de la variación de los equivalentes de TAC con 1 Equivalente de PETKMP y 2 equivalentes de CHO con 0.05 % de DMPA y 0.05% de DPPI A 20 mW cm^{-2} ; pico tiol a 2557 cm^{-1} ; 1.35 Eq TAC (♦); 2 Eq TAC (■); 4 Eq TAC (▲); 6 Eq TAC (△)

Con el fin de incrementar el porcentaje de conversión del grupo tiol, se decidió aumentar el número de equivalentes del grupo acrílico TAC. Se puede observar en la figura 5 que al aumentar el número de equivalentes de TAC la conversión del grupo tiol también se ve incrementada. De tal manera que con 1.35 equivalentes de TAC se tiene una conversión de PETKMP de aproximadamente el 35 %, mientras que al usar 4 equivalentes de TAC la conversión alcanza el 65 %. Al continuar aumentando la relación estequiométrica de TAC hasta 6 se observa una disminución en conversión del tiol (55%).

Como se observa en la gráfica 4, la conversión del sistema epoxico es relativamente baja (50%) a una concentración de 0.05% M tanto de DMPA como de DPPI, por tal motivo se decidió entonces incrementar el porcentaje de fotoiniciador cationico (DPPI) al 0.1 y 0.5% con el fin de incrementar el porcentaje de conversión al igual que el % de gel, encontrándose los siguientes resultados:

| Formulación | % molar de DPPI | % de Gel |
|---|-----------------|----------|
| PETKMP (1 EQ), TAC (1.35 EQ), 3,4 EP (2 EQ); DMPA (0.05%) | 0.05 | 68 |
| | 0.1 | 78 |
| | 0.5 | 94 |

Conclusiones

Se desarrollaron varios sistemas híbridos fotocurables combinando la fotopolimerización cationica con fotopolimerizaciones de tipo tiol-ene. El principal objetivo era utilizar estas formulaciones como recubrimientos fotocurables. Esto se logró al usar monómeros multifuncionales tanto de tipo insaturado como tiol y monómeros epóxicos. Se demostró que las formulaciones son altamente reactivas aun a bajas intensidades de luz UV y bajas concentraciones de fotoiniciador. Se encontró que los monómeros epóxicos bifuncionales como el 3,4 EP y 4 VCHDO que son mas usados en la industria de los recubrimientos, presentaron conversiones incompletas con 0.05% de DPPI. Sin embargo se logró al incrementar el porcentaje de material insoluble incrementando la cantidad de DPPI hasta 0.5% obteniéndose 94% gel.

Bibliografía

1. Jacobine, A.F.; In Radiation Curing In Polymer Science and Technology III; Fouassier, J.D.; Rabek, J.F.; eds; Elsevier: London, 1993, chapter 7, p.219-268
2. Morgan, C.R.; Magnotta, F.; Ketley, A.D.; J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1977, 15, p.627
3. Decker, C.; Moussa, K.; Makromol Chem 1990, 191, p.963
4. Cramer, N.B.; Scott, J.P.; Bowman, C.; Macromolecules, 2002, 35 5361-5365
5. Lee, T.Y.; Ropper, T.; Guymon, C.A.; Hoyle, C.E.; Macromolecules, 2004, 37, 3606-3613